

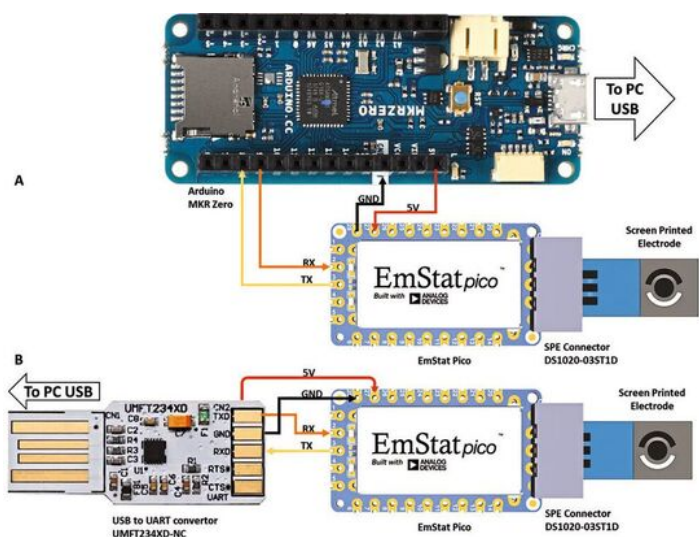


Embedded-Elektrochemie

# Potentiostaten: Mit dem EmStat Pico auf kleinem Raum messen

13.08.2021 | Autor / Redakteur: Martin Uhlemann\* / [Dipl.-Ing. \(FH\) Hendrik Härter](#)

Für elektrochemische Messungen auf kleinem Raum eignet sich der EmStat Pico. Dieses System-on-Modul-Paket erledigt gängige Messungen in der Elektrochemie. Drei Beispiele sollen das verdeutlichen.



**Bild 1: EmStat Pico Systemintegration gesteuert über (a) einen Arduino MKR und (b) direkt von einem PC über einen USB-zu-UART-Konverter.**

(Bild: PalmSens und Analog Devices)

Die Mess- und Sensortechnik kann schon längst nicht mehr auf elektrochemisch basierten Methoden verzichten. Dazu notwendig sind kleine, elektrochemische Messgeräte, die sogenannten Potentiostaten, bis hin zu portablen Geräten und System-on-Module-Platinen (SoM). An den Beispielen **pH-Messung, Zyklovoltammetrie und EIS** stellt der Beitrag Messroutinen mit dem EmStat Pico vor. Sie münden in den Endprodukten Sensit Smart und Sensit Bluetooth.

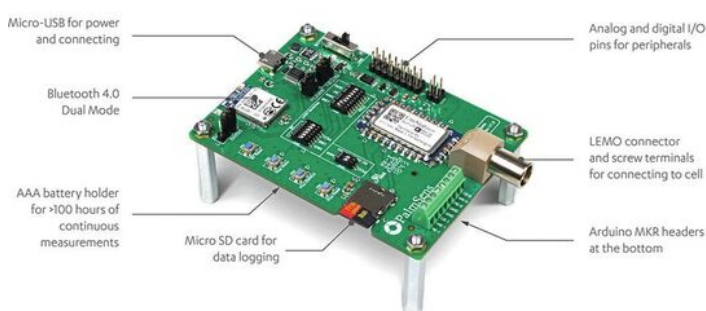
Das EmStat Pico entstand in Kooperation von Palmsens und Analog Devices und gilt als ein neuer Grad bei der Miniaturisierung. Es handelt sich um einen vollständigen Potentiostat inklusive elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) auf einem 30,5 mm x 18 mm x 2,6 mm Chip. Möglich ist die Integration elektrochemischer Sensorik in Wearables, medizinischen Geräten oder Gaswächtern.

Der EmStat Pico lässt sich mit vier Anschlüssen aus 5 V, Masse, Senden und Empfangen in jedes Mikrocontroller-basierte System integrieren. Bild 1 zeigt zwei Beispielkonfigurationen:

- mit einem Arduino MKR als Master-Controller und
- einem USB-zu-UART-Konverter als Schnittstelle zu einem PC.

In beiden Konfigurationen ist der EmStat Pico mit einer Screen-Printed Elektrode (SPE) für gängige elektrochemische Messungen wie Zyklovoltammetrie (CV) verbunden.

## Die Entwicklungsplatine und die Software-Schnittstelle



**Bild 2: Die EmStat Pico-Entwicklungsplatine.**

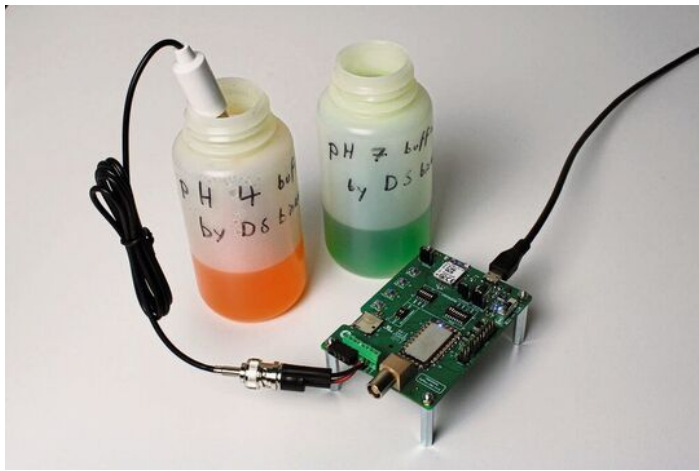
(Bild: PalmSens)

Die in Bild 2 gezeigte EmStat Pico-Entwicklungsplatine setzt die SOM-Verbindungen um und ergänzt eine Reihe von Funktionen: Akku und SD-Karte für den Standalone-Betrieb, USB- und Bluetooth-Kommunikationsoptionen, Echtzeituhr (RTC) für den Zeitstempel, EEPROM für die Speicherung von Kalibrierungsdaten

und eine Pinleiste für den direkten Anschluss eines Arduino MKR. Die Pico-Entwicklungsplatine wird, genau wie die daraus hervorgehenden Endgeräte Sensit Smart und Sensit BT, mit der PC-Software PStTrace oder der Android-App PStouch über USB oder Bluetooth betrieben.

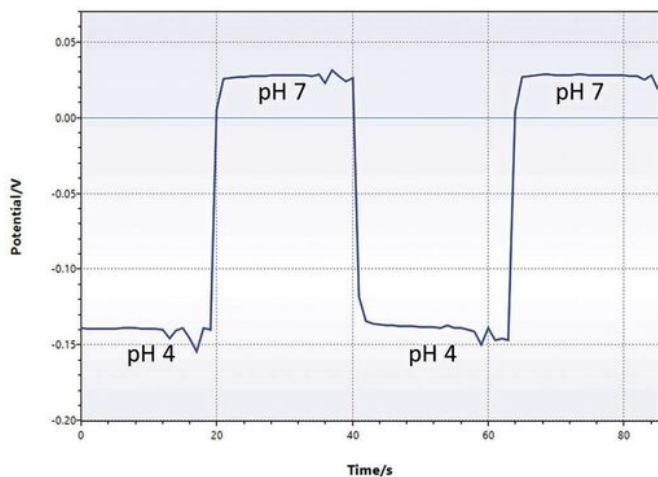
Der pH-Wert mit seiner Skala von 0 bis 14 (sauer: 0, neutral: 7, basisch: 14) ist eine gebräuchliche elektrochemische Messung und wird in der Umweltchemie oder zur medizinischen Sensorik eingesetzt. Gemessen wird typischerweise mit einer ionenselektiven Glaselektrode (ISE), die spezifisch für Wasserstoffionen ist und einen Spannungsgang oder ein Leerlaufpotenzial (OCP) erzeugt. Wie das OCP impliziert, sollte in der Elektrode kein oder nur ein minimaler Strom fließen.

Somit ist ein hochohmiger Eingang für eine fehlerfreie Messung erforderlich. Bei pH-Elektroden können Einschwingzeiten von bis zu 30 Sekunden auftreten und die Messungen sind stark temperaturabhängig.



**Bild 3: Aufbau der pH-Messung mit der EmStat Pico-Entwicklungsplatine:**

(Bild: PalmSens)



**Bild 4: Die pH-Messung auf der EmStat Pico-Entwicklungsplatine.**

(Bild: PalmSens)

berücksichtigt die theoretisch idealen Werte von 59,16 mV/pH Einheit bei 25 °C.

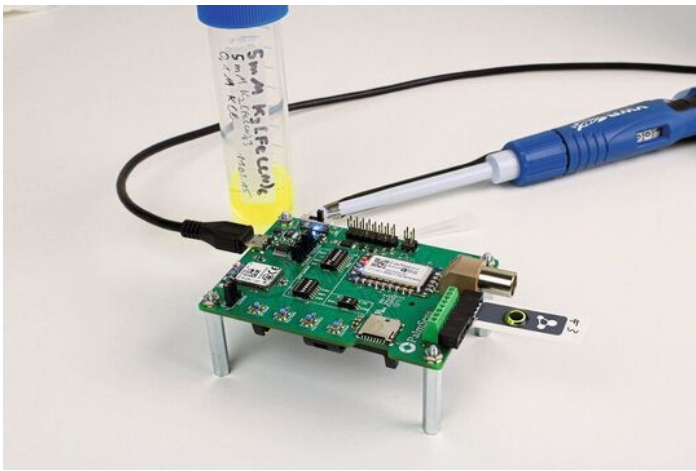
## Die Zyklovoltammetrie und wie gemessen wird

Bei der Zyklovoltammetrie wird ein Potentialbereich mit zeitlich konstanter Änderung in positiver und negativer Richtung durchlaufen. Der Stromfluss wird durch die entsprechende Elektrode und die Aufteilung in anodischen und kathodischen Strom gemessen. Damit lässt sich zwischen Oxidation und Reduktion chemischer Spezies an der Elektroden-Grenzfläche unterscheiden.

## Ein Blick auf die pH-Elektrode

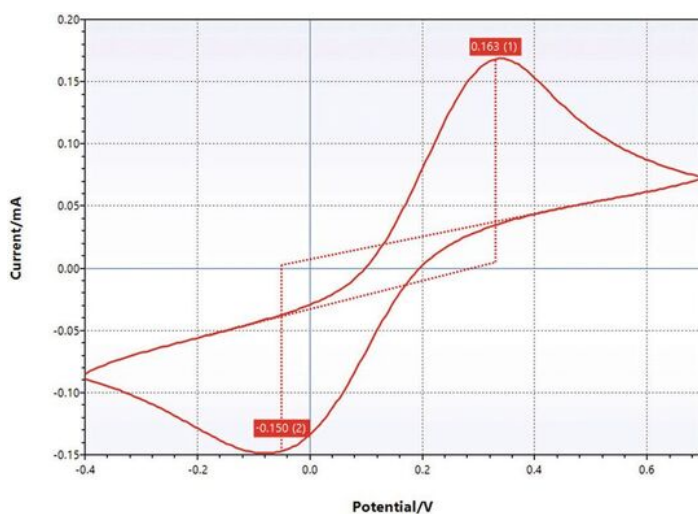
Eine pH-Elektrode (Votcraft PE-03) wurde am Eingang RE\_0 der EmStat Pico-Entwicklungsplatine angeschlossen und auf WE\_0 referenziert. Die Ausrichtung erzeugt ein invertiertes Spannungsverhalten. Der Eingang RE\_0 ist mit einem Operationsverstärker (AD8606) auf dem EmStat Pico gepuffert, um eine Eingangsimpedanz >1 TOhm zu erreichen. Das Potenzial an RE\_0 gegen WE\_0 wurde über einen Zeitraum von zwei Minuten aufgezeichnet, während die Elektrode alle 20 Sekunden zwischen den Puffern pH 4 und pH 7 gewechselt wurde.

Nach der Entnahme der ISE aus dem einen Puffer wurde sie mit destilliertem Wasser gespült, bevor sie in den anderen Puffer getaucht wurde. Die Differenz zwischen dem Potenzial bei pH 4 und pH 7 betrug 0,17 V. Die Steigung der linearen Beziehung zwischen Potenzial und pH beträgt 56,7 mV/pH. Das zeigt eine ausreichende Empfindlichkeit und



**Bild 5: Aufbau der Zyklovoltammetrie auf der EmStat Pico-Entwicklungsplatine.**

(Bild: PalmSens)



**Bild 6: Zyklovoltammetrie von 5 mM Rotes:Gelbes Blutlaugensalz an einer SPE mit PSTAT\_0 des EmStat Pico.**

(Bild: PalmSens)

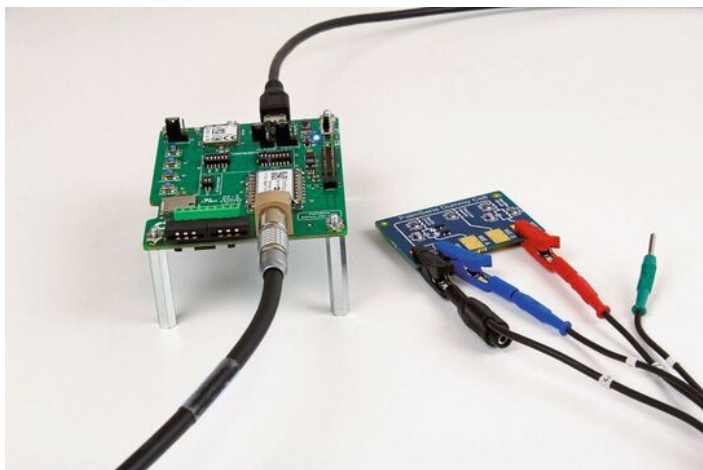
PSTAT\_0-Kanal angeschlossen und eine SPE (LP-3.13.WP.350 von LanPrinTech) eingesteckt. Dann einen 200- $\mu$ l-Tropfen der Messlösung auf die aktive Oberfläche der SPE gegeben. Der EmStat Pico wurde so eingestellt, dass er ein CV an PSTAT\_0 mit den folgenden Messparametern durchführt: Potentialbereich= -0,4 V bis 0,7 V; Schrittweite = 10 mV; Vorschubrate = 100 mV/s. Alle Daten sind per PSTrace aufgezeichnet.

Das Zyklovoltammogramm in Bild 6 zeigt eine Stromspitze von 0,163 mA bei einem angelegten Potential von 340 mV, die auf die Oxidation von  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]^{4-}$  zu  $[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]^{3-}$  zurückzuführen ist. Die negative Stromspitze von -0,15 mA, die bei -80 mV auftritt, entsteht in Folge der Reduktion. Dann wird der Prozess umgekehrt. Der Wert des Stroms ist proportional zur Konzentration der elektroaktiven Spezies. Der Mittelwert aus den Spitzenpotentialen von 180 mV ist das Standardpotential, bei dem oxidierte und reduzierte Form in gleicher Konzentration vorliegen.

Diese Methode wird routinemäßig für den Nachweis und die Quantifizierung elektroaktiver Spezies verwendet. Beispielsweise für Metallkomplexe wie Berliner Blau, einem gängigen Farbstoff. Eine Lösung von rotem Blutlaugensalz  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]$  und gelbem Blutlaugensalz  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]$  (beide 5 mmol/l) wurde im molaren Verhältnis 1:1 mit 0,1 mol/l Kaliumchlorid als Grundelektrolyt in destilliertem Wasser angesetzt. Das Ion  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]^{4-}$  kann durch ein positives elektrisches Potenzial zu  $[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]^{3-}$  oxidiert werden und umgekehrt kann  $[\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6]^{3-}$  zu  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]^{4-}$  durch ein negatives elektrisches Potenzial reduziert werden. Durch die reversible Redoxreaktion eignet sich die Lösung für eine CV-Messung.

Über die Schraubklemmen (Con 4) der Pico-Entwicklungsplatine hat man einen SPE-Stecker (DS1020-03ST1D) in den

# Die elektrochemische Impedanzspektroskopie



**Bild 7: Aufbau der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) der EmStat Pico-Entwicklungsplatine.**

(Bild: PalmSens)

Mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wird üblicherweise die Grenzflächenchemie an Oberflächen wie Korrosionsgrenzflächen oder Batterieelektroden untersucht. Das wird typischerweise durch Anlegen eines kleinen, sinusförmigen Potentials und Messen des Stromverhaltens bei Frequenzen im Milli- bis Megahertz-Bereich durchgeführt. Eine elektrochemische Grenzfläche lässt sich mit einer Kombination von elektrischen

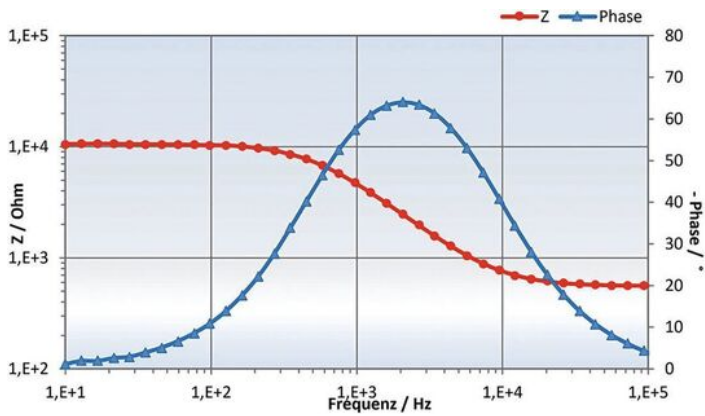
Schaltungselementen modellieren.

Das einfachste Modell ist eine Randles-Schaltung, die zwei Widerstände und einen Kondensator enthält. Die PalmSens Dummy-Zelle verfügt über drei Testschaltungen, darunter eine Randles-Zelle. Hier steht  $R_s$  für den Lösungswiderstand (Elektrolyt),  $C_{dl}$  für die Doppelschichtkapazität (Grenzfläche) und  $R_{ct}$  für den Ladungstransferwiderstand der Grenzfläche.

## Wie sich die EIS-Daten darstellen lassen

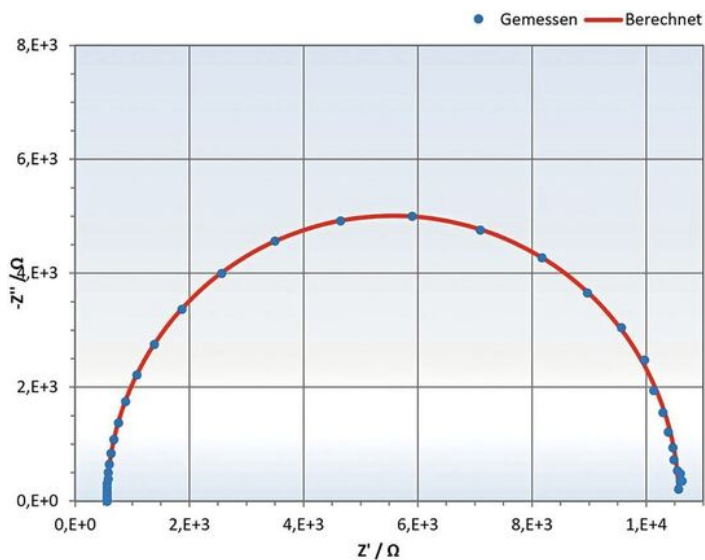
EIS-Daten werden typischerweise als Nyquist- oder Bode-Diagramm dargestellt, auf die eine mathematische Schaltkreisanpassung angewendet wird, um die Werte der Elemente der Ersatzschaltung zu berechnen. Das Sensorkabel (PalmSens) wurde an Con 8 der Pico-Entwicklungsplatine eingesteckt und die Krokodilklemmenanschlüsse an der Randles-Dummy-Zelle (PalmSens) befestigt (Bild 7).

Der EmStat Pico wurde so eingestellt, dass es eine EIS-Messung an PSTAT\_0 mit den folgenden Parametern durchführt: DC-Spannung = 1 V; Sinus = 10 mV<sub>p-p</sub>; Frequenzbereich = 10 Hz bis 200 kHz. Zur Berechnung der Werte der elektrischen Elemente in der Schaltung wurde eine PTrace Ersatzschaltungsanpassung verwendet, die den Levenberg-Marquardt-Algorithmus nutzt.



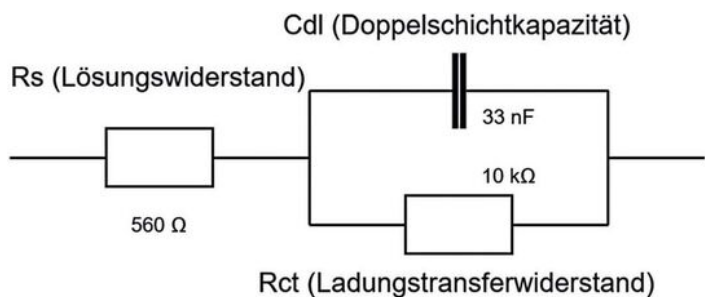
**Bilder 8a-c:** Die EIS-Ergebnisse des EmStat Pico bei der Messung der PalmSens Dummy-Randles-Schaltung werden durch (a) ein Bode-Diagramm, (b) ein Nyquist-Diagramm mit einem angepassten Modell und (c) ein Randles-Schaltkreismodell.

(Bild: PalmSens)



**Bild 8b:** Ein Nyquist-Diagramm mit einem angepassten Modell.

(Bild: PalmSens)



**Bild 8c:** Ein Randles-Schaltkreismodell.

(Bild: LXinstruments)

**Ergebnisse:** Das Bild 8a zeigt das Bode-Diagramm des Randles-Schaltkreises in Bild 8c. Bei niedrigen Frequenzen ist der 10 kOhm-Widerstand dominant, da der Kondensatoreffekt klein ist. Bei höheren Frequenzen sinkt die Impedanz, um dem Lösungswiderstand zu entsprechen, da der Kondensator ein fast perfekter Kurzschluss wird.

Bild 8b zeigt das Nyquist-Diagramm der Daten in blau und das an die Daten angepasste theoretische Modell in rot. Die aus dem angepassten Modell berechneten Ersatzschaltungselemente zeigt die Tabelle. Diese stimmen weitestgehend mit den Nennwerten der Dummy-Zelle überein. Die Widerstandstoleranz beträgt 0,1 Prozent, die Kondensatortoleranz beträgt fünf Prozent.

Schaltkreisparameter	nominell	berechnet
$R_s$	560 Ohm	560,5 Ohm
$R_{ct}$	10 kOhm	10,01 kOhm
$C_{dl}$	33 nF	33 nF

## Zusammenfassung



**Bild 9: Sensit Smart und Sensit BT für elektrochemische Messungen.**

(Bild: LXinstruments)

Mit dem EmStat Pico als kleinem System-on-Module-Paket können die meisten gängigen elektrochemischen Messungen durchgeführt werden. Die daraus hervorgehenden Geräte Sensit Smart und Sensit BT bieten die gleiche Funktionalität inklusive Integration und Steuerung über PStace (Windows) und PStouch (Android-App).

*Der Beitrag wurde von Martin Uhlemann von EKTechnologies auf Grundlage der Application Note „EmStat Pico: Embedded Electrochemistry with a Miniaturized, Software-Enabled, Potentiostat System on Module“ erstellt. Veröffentlicht wurde die Application Note von PalmSens und Analog Devices. Der Inhalt des Artikels basiert auf der Arbeit von Lutz Stratmann (Elektrochemiker bei PalmSens), Brendan Heery (Hardware-Ingenieur bei PalmSens) und Brian Coffey (Produktmarketingmanager bei Analog Devices).*

\* Martin Uhlemann arbeitet bei EKTechnologies in Wesel.

(ID:47571926)

## KARRIERECHANCEN



thomas zement GmbH & Co. KG


**Produktionsvorarbeiter/Schichtleiter (m/w/d)**

in Camburg



HEULE Germany GmbH

**Technischer Verkaufsdienst (m/w/d)**

 in Wangen im Allgäu | Barrierefreiheit | Parkplatz | Weiterbildung



DEKRA Automobil GmbH

**Ausbildung Sachverständiger Elektrotechnik LBO (m/w/d)**

in Nürnberg



efn GmbH

**Junior Projektmanager (w/m/d)**

in Groß-Umstadt | Flexible Arbeitszeit | Homeoffice | Gesundheitsmaßnahmen | Parkplatz | Weiterbildung | Betriebsarzt



Weyers GmbH

**Berufskraftfahrer/in Fern- und Nahverkehr (m/w/d)**



Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG

**Sales Manager (m/w/d) Precious Metals Recycling**

in Hanau